

1932 0230

**PATENT**  
Attorney Docket No. 203924

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

#2

In re Application of:

Kodama et al.

Group Art Unit: Unassigned

Serial No. 09/502,834

Examiner: Unassigned

Filed: February 11, 2000

For: POLYBENZAZOLE ARTICLE AND PRODUCTION  
METHOD THEREOF

**CLAIM OF PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

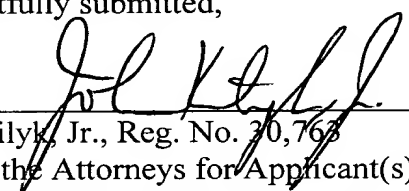
Dear Sir:

Applicant(s) in the above-identified application, through the undersigned attorney, hereby request(s) that the above-identified application be treated as entitled to the right accorded by Title 35, U.S. Code, Section 119, having regard to the application, which particulars are set out below:

In Japan, Application No. 036314/1999, filed February 15, 1999.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
John Kilyk, Jr., Reg. No. 30,763  
One of the Attorneys for Applicant(s)  
LEYDIG, VOIT & MAYER, LTD.  
Two Prudential Plaza, Suite 4900  
180 North Stetson  
Chicago, Illinois 60601-6780  
(312) 616-5600

Date: March 30, 2000

RECEIVED  
MAY 22 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

In re Appln. of Kodama et al.  
Serial No. 09/502,834



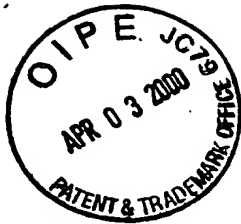
CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this CLAIM OF PRIORITY (along with any documents referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: March 30, 2000

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "J. L. Kitzberger, Jr.", written over a horizontal line.

RECEIVED  
MAY 22 2000  
TC 1700 MAIL ROOM



89/502834

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 2 月 1 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 3 6 3 1 4 号

出 願 人

Applicant (s):

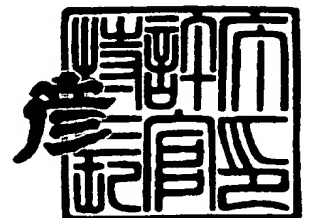
東洋紡績株式会社

RECEIVED  
MAY 22 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

2 0 0 0 年 2 月 1 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 0 7 9 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0114

【提出日】 平成11年 2月15日

【あて先】 特許庁長官

【国際特許分類】 D01F 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 児玉 哲夫

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 清水 祐輔

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 柴田 稔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐光性に優れたポリベンザゾール成型体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長が 4 5 0 n m から 7 0 0 n m の間における 3 0 % 以上の領域で、成型体の正反射率が 3 0 % 以下となる耐光剤を付与してなることを特徴とする耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 2】 波長が 4 5 0 n m から 7 0 0 n m の間における 1 0 % 以上の領域で、成型体の正反射率が 2 0 % 以下となる耐光剤を付与してなることを特徴とする請求項 1 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 3】 強度 3 5 g / d 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 4】 耐光剤が酸化染料化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 5】 耐光剤が芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 6】 耐光剤が成型体に対し 0 . 0 1 ~ 2 0 . 0 重量 % 付与されてなることを特徴とする請求項 1 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。

【請求項 7】 ポリベンザゾール溶液を押出し、溶媒を抽出後、乾燥前に成型体に耐光剤を付与することを特徴とする耐光性に優れたポリベンザゾール成型体の製造方法。

【請求項 8】 耐光剤付与時間が 1 0 分以内であることを特徴とする請求項 7 記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は産業用資材として好適な耐光性が著しく優れたポリベンザゾール成型体およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

繊維に関しては、ポリベンザゾール繊維が現在市販されているスーパー繊維の代表であるパラアラミド繊維の2倍以上の強度と弾性率を持ち、また、限界酸素指数が68、分解温度が650℃に達する高い耐熱性を有しているため、次世代のスーパー繊維として期待されている。

【0003】

ところでポリベンザゾール重合体のポリリン酸溶液から成型体を製造することは知られており、例えば、製造条件については米国特許5296185号、米国特許5385702号があり、水洗乾燥方法についてはW094/04726号、熱処理方法については米国特許5296185号にそれぞれ開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上述の如く工業資材として極めて好適な物性を有するポリベンザゾール成型体ではあるが、物理的なダメージを受けると、耐光性、特に可視光領域の光に晒されると強度低下を招くといった欠点があった。物理的なダメージには、例えば折れ曲がり、または剪断力を受けた場合に生じるキンクバンドと呼ばれるものがある。キンクバンドは、例えば200倍の顕微鏡下で黒い縞として観察される。物理的なダメージを受けていない成型体は太陽光に暴露しても重大な強度低下は生じないが、例えば繊維を製織、製編工程を経て各種の製品に加工する場合において、ダメージを避けることは困難である。そこで本発明者らは、軽量でありながら高強力・高弾性率、高耐熱性、且つ高耐光のポリベンザゾール成型体を得るため、鋭意研究した結果次の発明を完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

即ち、本物質発明は、波長が450nmから700nmの間における30%以上の領域で、成型体の正反射率が30%以下となる耐光剤を付与してなることを特徴とする耐光性に優れたポリベンザゾール成型体である。そして具体的には波長が450nmから700nmの間における10%以上の領域で、成型体の正反射率が20%以下となる耐光剤を付与してなることを特徴とする上記記載の耐光

性に優れたポリベンザゾール成型体。強度 35 g/d 以上であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。耐光剤が酸化染料化合物であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。耐光剤が芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体。耐光剤が成形体に対し 0.01~20.0 重量%付与されてなることを特徴とする上記記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体である。

また本製法発明は、ポリベンザゾール溶液を押出し、溶媒を抽出後、乾燥前に成形体に耐光剤を付与することを特徴とする耐光性に優れたポリベンザゾール成型体の製造方法である。そして具体的には耐光剤付与時間が 10 分以内であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れたポリベンザゾール成型体の製造方法である。

【0006】

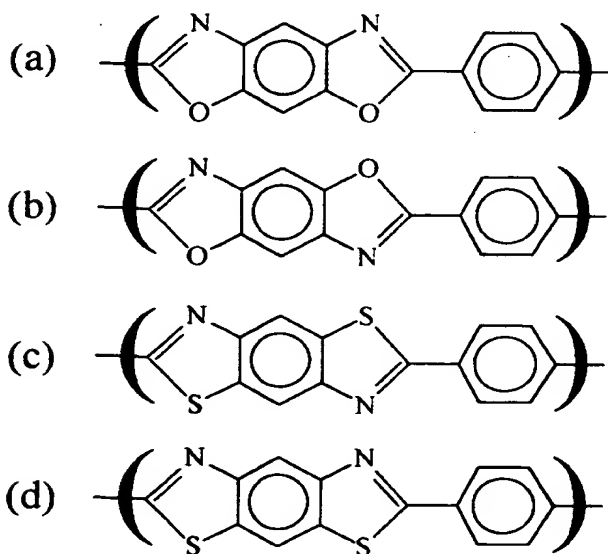
以下、更に本発明を詳述する。本発明におけるポリベンザゾール成型体とは、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) ホモポリマー、及び実質的に 85% 以上の PBO 成分を含みポリベンザゾール (PBZ) 類とのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンザゾール (PBZ) ポリマーは、例えば Wolf 等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第 4703103 号 (1987 年 10 月 27 日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第 4533692 号 (1985 年 8 月 6 日)、「Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Compositions, Process and Products」米国特許第 4533724 号 (1985 年 8 月 6 日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第 4533693 号 (1985 年 8 月 6 日)、Evers の「Thermooxidative-ly Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisoxazole Polymers」米国特許第 4539567 号 (1982 年 11 月 16 日)、Tsai らの「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第 4578432 号 (1986 年 3 月 25 日) 等に記載されている。

【0007】

PBZ ポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)－(h)に記載されているモノマー単位から成り、更に好ましくは、本質的に構造式(a)－(c)から選択されたモノマー単位からなる。

【0008】

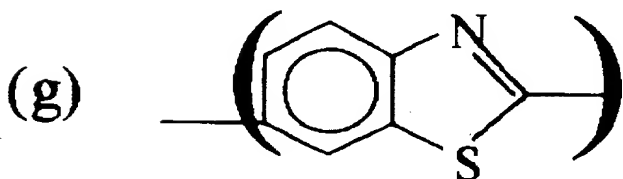
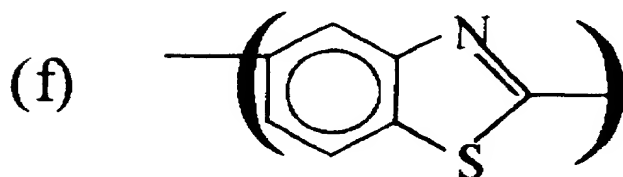
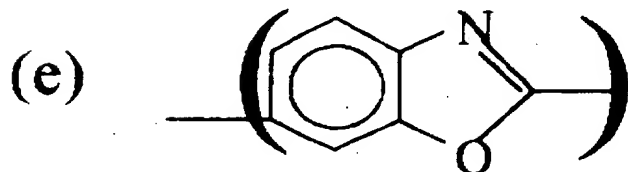
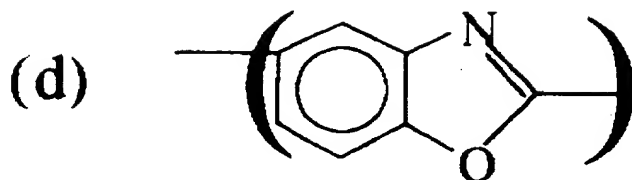
【化1】



【0009】



【化2】



【0010】

実質的にPBOからなるポリマーのドーブを形成するための好適溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解し得る非酸化性の酸が含まれる。好適な酸溶媒の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸及び高濃度の硫酸或いはそれ等の混合物があげられる。更に適する溶媒は、ポリリン酸及びメタンスルホン酸である。また最も適する溶媒は、ポリリン酸である。

【0011】

溶媒中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、更に好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドーブ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は20重量%を越えることはない。

## 【 0 0 1 2 】

好適なポリマーやコポリマーあるいはドーブは公知の手法により合成される。例えばWolfe等の米国特許第4533693号（1985年8月6日）、Sybert等の米国特許第4772678号（1988年9月20日）、Harrisの米国特許第4847350号（1989年7月11日）に記載される方法で合成される。実質的にPBOからなるポリマーはGregory等の米国特許第5089591号（1992年2月18日）によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

## 【 0 0 1 3 】

この様にして重合されるドーブは押出部に供給され、押出口金から通常100℃以上の温度で吐出される。ポリマードーブは十分な延伸比（SDR）を得るため、米国特許第5296185号に記載されたように十分な長さのドロゾーン長が必要で、かつ比較的高温（ドーブの固化温度以上で紡糸温度以下）の整流された冷却風で均一に冷却されることが望ましい。ドロゾーンの長さ（L）は非凝固性の気体中で固化が完了する長さが必要であり大雑把には単孔吐出量（Q）によって決定される。良好な繊維物性を得るにはドロゾーンの取り出し応力がポリマー換算で（ポリマーのみに応力がかかるとして）2 g/d以上が必要である。

## 【 0 0 1 4 】

ドロゾーンで延伸されたポリマーは次に抽出（凝固）浴に導かれる。張力が高いため、抽出浴の乱れなどに対する配慮は必要でなく如何なる形式の抽出浴でも良い。例えばファンネル型、水槽型、アスピレータ型あるいは滝型などが使用出来る。抽出液は磷酸水溶液や水が望ましい。最終的に抽出浴においてポリマーが含有する磷酸を99.0%以上、好ましくは99.5%以上抽出する。本発明における抽出媒体として用いられる液体に特に限定はないが好ましくはポリベンザゾールに対して実質的に相溶性を有しない水、メタノール、エタノール、アセトン等である。また抽出（凝固）浴を多段に分離し磷酸水溶液の濃度を順次薄くし最終的に水で水洗しても良い。さらに該繊維束を水酸化ナトリウム水溶液などで中和し、水洗することが望ましい。

## 【 0 0 1 5 】

成型物製造工程ライン中に耐光剤を付与する工程を設けて、該耐光剤を内部に含ませた成型体を製造する点が本発明の特徴部である。製造工程に於いて耐光剤を付与する時機は、重合完了後で且つ押出直前のドープ、または製造工程に於いて押出口金からドープを押し出した後凝固浴突入以降から乾燥浴に突入以前の任意の位置であれば何れの箇所でもよい。付与の方法としては一般的な方法を用いると良いが下記に限定される物ではない。例えば、押出ドープに付与するには、2軸混練り装置中で重合完了後のポリベンザソールと耐光剤が均一になるまで混練りした後押出紡糸する方法、凝固剤に予め耐光剤を溶かしておき、そこに通常組成のドープを導き凝固せしめる方法、水洗工程や中和工程通過途中やその前後に於いて、耐光剤を含んだ水溶液や有機溶剤に溶かした溶液を、浸漬法やキスロール法、ガイド法又はローラー上で成型体に噴霧して付与する方法などがある。

## 【0016】

ポリベンザソール成型体内部には多数のキャピラリーと呼ばれる微細な穴が存在しており、乾燥前成型体の水分はこのキャピラリー中にある。しかもこの穴は互いにつながっており外部から内部まで通じている。従って、この連通したキャピラリーを利用して物質移動が可能となり外部の耐光剤を内部まで導くには溶剤抽出（凝固）後乾燥前の段階で耐光剤を付与することが望ましい。実際、凝固浴から乾燥工程突入以前に耐光剤を付与する場合の浸漬時間は0.1秒以上好ましくは0.5秒以上、最も好ましくは1秒以上であれば何秒でも十分量の耐光剤を付与することが出来るが、必要以上に浸漬時間が長すぎると生産コストが高くなり好ましくない。

## 【0017】

付与する耐光剤としては、空気を含む酸化剤で酸化し発色する酸化染料化合物、芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物が挙げられるが、それに限定されるものではない。酸化染料とは、染料に当たっては酸化して合成した色素を用いるものではなく、酸化によって色素を生成する中間物を用いるもので、厳密には酸化染料を生成する塩基であり、酸化塩基とも称されるものである。芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物としては、アニリン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニ

レンジアミン、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、ナフトール、およびそれらの誘導体、およびそれらの酸性塩化合物などが挙げられる。一般に、この様な化合物は固体または液体であるため、ドープに直接添加する時以外は、溶剤に溶解させ使用する。溶かす溶剤としては、水、磷酸水溶液などの水溶液、エタノール、メタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類など、耐光剤と相溶性を有し且つ繊維中に浸透するものであれば何でも良い。その溶液を次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、塩化鉄(i i i)、亜硝酸ナトリウム、空気などで耐光剤の酸化・縮合を促進させ、使用することも可能である。耐光剤は着色し、ポリベンザゾール成型体と反応あるいは吸着し、次の水洗工程でも脱落し難くなる。環境、安全性、廃液処理を考慮し、溶剤に水を使用する場合は、溶解性が高く、空気だけで簡単に酸化・発色するフェニレンジアミン化合物が最も好ましい。また、2種類以上の酸化染料化合物の同時添加も可能である。種類の異なる酸化染料化合物を併用すると、酸化・発色する速度が著しく速くなる場合があり、違った効果が得られる。

## 【0018】

ポリベンザゾール成型体への拡散浸透を考えると、耐光剤溶液濃度はできるだけ高濃度が望まれるが、不必要に高濃度付与すると、付与重量分率分の強度低下を惹起するし、洗浄工程からの廃液負荷が大きくなる。また、耐光剤溶液への浸漬もできるだけ長時間が望まれるが、設備コストが問題となる。ポリベンザゾール試料形態により耐光剤溶液濃度、耐光剤溶液への浸漬時間の最適化が必要であるが、通常耐光剤濃度が0.01重量%から20重量%の溶液に10分以内、好ましくは5分以内、更に好ましくは1分以内、更には30秒以内浸漬することにより処理可能である。

## 【0019】

水洗後、100℃以上、通常300℃以内で乾燥（熱処理）することによりキャピラリー間の連結が失われ耐光剤は容易に繊維内部に固定できる。熱処理後の強度DTは35 g/d以上であり、熱処理によるポリマーへの悪影響を少ないものとする事も肝要である。

## 【0020】

本発明の成型体が有効な耐光性を示す条件として、第1に成型体は、波長が450nmから700nmの間における30%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは95%以上の領域で、成型体の正反射率が30%以下となる耐光剤が付与されていることが肝要である。また、波長が450nmから700nmの間における10%以上、好ましくは30%以上の領域で、成型体の正反射率が20%以下となる耐光剤が付与されていることであり、具体的な耐光剤として例えば酸化染料に特徴的な黒、紫、褐色系統の色に着色することが望ましい。図1に未処理のポリベンザゾール繊維の正反射率スペクトルと、酸化染料物質p-フェニレンジアミンで処理したポリベンザゾール繊維の正反射率スペクトルを示す。

#### 【0021】

第2に熱処理による強度低下を極力低減させ得る耐光剤を使用することが重要である。ポリベンザゾール繊維に耐光剤を付与した後、例えば100℃から350℃程度の高温度での乾燥処理を行うが、その際耐光剤を付与したために大幅な強度低下が見られると、ポリベンザゾール成型体固有の優れた物性を維持することができなくなる。従ってかかる観点からも耐光剤を選定することが重要であり、具体的には上述の耐光剤が推奨される。

第3に適量の耐光剤を成型体内部に含んでいることが望ましい。好ましくは重量%にして0.01以上20.0以下、最も好ましくは0.5%以上10.0%以下の分量を含有していることが重要である。耐光剤の含有率は、未処理成型体と耐光剤処理成型体の一定の長さ、面積あるいは体積あたりの重量差で確認できる。

#### 【0022】

繊維内部においての耐光剤化合物の化学的な存在状態や作用については明確には分かっていない。着色による遮光性と、長い共役系をもち、酸化還元電位の小さい酸性染料の電子供与性あるいはラジカル捕捉性、あるいはポリマーとの反応、配位による安定化と推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

#### 【0023】

以下、本発明で使用した測定方法を述べる。

### ＜可視反射スペクトルの測定方法＞

紫外・可視分光光度計として、日立U-3500形自記分光光度計を使用した。超高感度ホトマルR928検出器を備えた60φ積分球装置の反射試料設置場所に角度付き（10°）スペーサーを付け、厚みが3mm以上の成型体サンプルの鏡面側を隙間なく付け、正反射スペクトルを測定した。試料設置面に酸化アルミニウムの副白板を取り付け、得られる反射スペクトルを正反射率100%とし、試料の正反射率のスペクトルを得た。細い繊維試料は長さ5mm以下に切断し、 $8\text{ t/cm}^2$ 以上の圧力で2分以上、3mm以上の均一な厚みにプレス成形し、試料に供した。詳細な測定条件は以下の通りである。

測定波長：300nm～700nm

スキャンスピード：600nm/min

スリット（可視）：5.00nm

ホトマル電圧：自動制御

PbS感度：2

【0024】

### ＜耐光性の評価方法＞

耐光性の評価は、光暴露の前後での成型体の強力を測定することで評価した。光暴露試験はアトラス社製水冷キセノンアーク式ウェザーメーター（型式Ci35A）を用いた。金属フレームに成型体を巻き付けて装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにポロシケート、タイプSを使用し、放射照度 $0.35\text{ W/m}^2$ （at 340nm）、ブラックパネル温度 $83 \pm 3^\circ\text{C}$ 、試験槽内湿度 $50 \pm 5\%$ の条件下にて100時間連続運転を行った。尚、成型体を金属フレームに巻き付ける時、光暴露面で厚さ0.80mmステンレス製金尺を用いて逆方向に伸張させて3回折り処理を行い、成型体にキंकバンド（ダメージ）を生じせしめた。

【0025】

### ＜強力の測定方法＞

成型体、とくに繊維の強力は、JIS-L1013に準じて引張試験機（A&D社製、型式RTM250）にて測定した。尚、サンプルの装着時に（デニール

／30) g f の初荷重をかけ、ゆるみを取り除いた状態で引っ張り試験を行った。

【0026】

【実施例】

以下、更に実施例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】

<実施例1>

米国特許第4533693号に示される方法によって得られた、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24.4 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14.0重量%と五酸化リン含有率83.17%のポリリン酸からなる紡糸ドープを紡糸に用いた。ドープは金属網状の濾材を通過させ、次いで2軸からなる混練り装置で混練りと脱泡を行った後、昇圧させ、重合体溶液温度を170℃に保ち、孔数160を有する紡糸口金から170℃で紡出し、温度60℃の冷却風を用いて吐出糸条を冷却した後、ゴデットロールに巻き付け紡糸条速度を与え、温度を20±2℃に保った20%のリン酸水溶液からなる抽出（凝固）浴中に導入した。引き続いて第2の抽出浴中イオン交換水で糸条を洗浄した後、0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液中に浸漬し中和処理を施した後、40℃、5重量%のp-フェニレンジアミンの黒色水溶液に60秒間浸した。10秒間水洗した後、120℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0028】

<実施例2>

実施例1に記載の方法で作成した最終水洗工程終了後の繊維を300℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0029】

<実施例3>

50℃、p-フェニレンジアミン10重量%の黒色溶液に、実施例1に記載の

方法で作成した中和工程終了後の繊維を15秒間浸漬した後、10秒間水洗した後300℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0030】

<実施例4>

50℃、p-フェニレンジアミン0.2重量%、m-フェニレンジアミン0.2重量%の混合黒色溶液に、実施例1に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を1分間浸漬した後、10秒間水洗した後300℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0031】

<実施例5>

p-フェニレンジアミン5重量%、m-フェニレンジアミン5重量%の混合黒色溶液を蒸発濃縮して得た黒色物質を実施例1に記載のドープ混練り工程中に、ドープ重量に対して5%投入し十分混合した後、実施例1と同じ方法で繊維を製造した。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0032】

<実施例6>

50℃、o-アミノフェノール5重量%の水溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を少量加えた黒色溶液に、実施例1に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を60秒間浸漬した後、10秒間水洗した後300℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0033】

<実施例7>

50℃、2-アミノ-4-ニトロフェノール5重量%の水溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を少量加えた黒色溶液に、実施例1に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を60秒間浸漬した後、10秒間水洗した後300℃で120秒間乾燥させた。得られた繊維を3回折り処理し、耐光評価を行った結果を表1に示す。

【0034】



<実施例 8>

5 0℃、2-アミノフェノール-4-スルホンアミド 5 重量%の水溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を少量加えた黒色溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 6 0 秒間浸漬した後、1 0 秒間水洗した後 3 0 0℃で 1 2 0 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

【0 0 3 5】

<実施例 9>

3 0℃、1, 8-ジアミノナフタレン 5 重量%のアルコール溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を少量加えた黒色溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 6 0 秒間浸漬した後、1 0 秒間水洗した後 2 0 0℃で 1 2 0 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

【0 0 3 6】

<実施例 1 0>

室温で、ヨウ化カリウム：5 重量%、臭化第二銅（i i）：2 重量%の水溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 6 0 秒間浸漬した後、1 0 秒間水洗した後 3 0 0℃で 1 2 0 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

【0 0 3 7】

<実施例 1 1>

室温で、重量比でヨウ素：ヨウ化カリウム：水=1：1 2. 5：8. 3 からの溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 6 0 秒間浸漬した後、1 0 秒間水洗した後 3 0 0℃で 1 2 0 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

【0 0 3 8】

<実施例 1 2>

5 0℃、染料アシッドブラック 4 8 の 5 重量%のアルコール溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 6 0 秒間浸漬した後、1 0 秒間

水洗した後 300℃で 120 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

## 【0039】

## ＜比較例 1＞

米国特許第 4533693 号に示される方法によって得られた、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 24.4 dL/g のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール 14.0 重量%と五酸化リン含有率 83.17% のポリ磷酸からなる紡糸ドープを紡糸に用いた。ドープは金属網状の濾材を通過させ、次いで 2 軸からなる混練り装置で混練りと脱泡を行った後、昇圧させ、重合体溶液温度を 170℃に保ち、孔数 160 を有する紡糸口金から 170℃で紡出し、温度 60℃の冷却風を用いて吐出糸条を冷却した後、ゴデットロールに巻き付け紡糸条速度を与え、温度を  $20 \pm 2$ ℃に保った 20% の磷酸水溶液からなる抽出（凝固）浴中に導入した。引き続いて第 2 の抽出浴中イオン交換水で糸条を洗浄した後、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液中に浸漬し中和処理を施した後、120℃で 120 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

## 【0040】

## ＜比較例 2＞

比較例 1 に記載の方法で作成した最終水洗工程終了後の繊維を 300℃で 120 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

## 【0041】

## ＜比較例 3＞

40℃、還元剤の 2-メルカプトベンズイミダゾール 10 重量%の DMF 溶液に、実施例 1 に記載の方法で作成した中和工程終了後の繊維を 60 秒間浸漬した後、10 秒間水洗した後 120℃で 120 秒間乾燥させた。得られた繊維を 3 回折り処理し、耐光評価を行った結果を表 1 に示す。

## 【0042】

【表 1】

	耐光剤量 (重量%)	* 1 (%)	* 2 (%)	初期強力 (g/d)	100 時間 Xenon 光暴露後の強力 (g/d)	総合判定
実施例 1	4. 0	100	42	38. 2	20. 2	○
実施例 2	3. 6	100	39	37. 6	18. 2	○
実施例 3	3. 9	100	40	37. 9	20. 5	○
実施例 4	0. 8	85	0	37. 0	10. 4	○
実施例 5	1. 4	100	72	35. 6	14. 1	○
実施例 6	3. 2	100	48	37. 0	16. 1	○
実施例 7	3. 5	100	35	36. 7	17. 0	○
実施例 8	3. 6	100	31	36. 8	16. 5	○
実施例 9	3. 8	100	46	35. 8	17. 4	○
実施例 10	1. 9	100	23	32. 0	12. 7	△
実施例 11	5. 3	100	75	29. 4	14. 1	△
実施例 12	2. 1	100	63	34. 0	7. 5	△
比較例 1	0	18	0	38. 5	4. 2	×
比較例 2	0	20	0	37. 1	4. 0	×
比較例 3	9. 5	0	0	33. 2	7. 3	×

\* 1 : 波長 450nm から 700nm における正反射率 30%以下の波長領域の割合

\* 2 : 波長 450nm から 700nm における正反射率 20%以下の波長領域の割合

## 【0043】

上記表 1 より本発明の成型体は従来の成型体に比べて著しい耐光性の向上が見られ、物性上、極めて優れていることが理解される。同時に、特徴的な色を有することも認められる。

## 【0044】

## 【発明の効果】

本発明によると耐光性の良好なポリベンザゾール成型体を工業的に容易に製造することができるため、産業用資材として実用性を高め、利用分野を拡大する効果大きい。特に、可視光に晒される屋外で使用する工業用途に適している。また消防服などの外衣として用いられる用途にも適している。

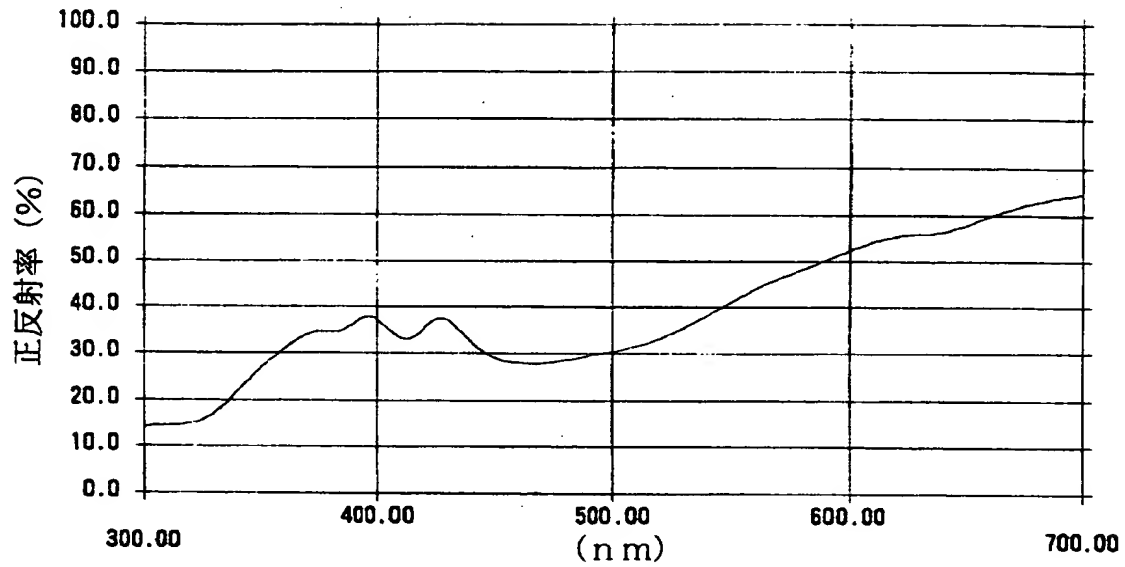
## 【図面の簡単な説明】

【図 1】正反射率スペクトル。(1) は耐光剤処理無しの場合。(2) は耐光剤処理した場合。

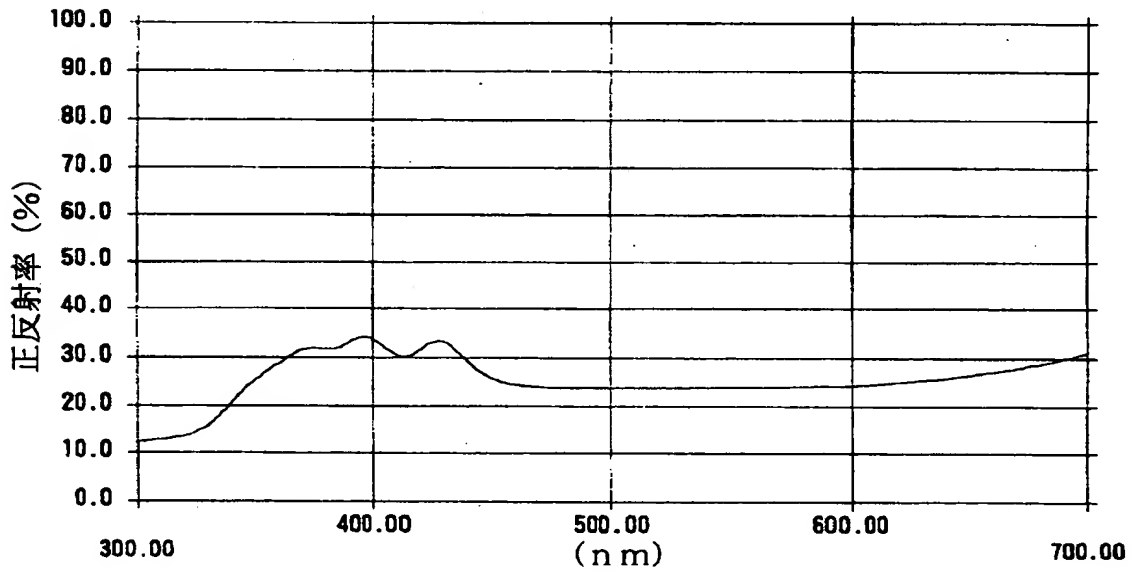
特平 1 1 - 0 3 6 3 1 4

【書類名】 図面

【図 1】



(1) ポリベンザゾール繊維の正反射率スペクトル



(2) p-フェニレンジアミン溶液で処理したポリベンザゾール  
繊維の正反射率スペクトル

【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】 産業用資材や消防服,等として好適な耐光性が著しく優れたポリベンザゾール成型体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 波長が450nmから700nmの間における30%以上の領域で、成型体の正反射率が30%以下となる耐光剤を付与してなる耐光性に優れたポリベンザゾール成型体,及びポリベンザゾール溶液を押出し、溶媒を抽出後、乾燥前に成型体に耐光剤を付与する耐光性に優れたポリベンザゾール成型体の製造方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社